

А. А. ПОНОМАРЕНКО

ПРЯМЕ ЗАМІЩЕННЯ НІТРОГРУПИ В АРОМАТИЧНИХ
НІТРОСПОЛУКАХ ХЛОРОМ З ДОПОМОГОЮ
ХЛОРВМІЩУЮЧИХ СПОЛУК ВУГЛЕЦЮ

(Представив академік АН УРСР А. І. Кіпріанов)

Вивчалася реакція ароматичних нітросполук із хлорвміщуючими сполуками вуглецю, які є представниками хлорвуглеців — C_2Cl_6 , хлорнітровуглеців — CCl_3NO_2 , поліхлорвуглеводнів — $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , CH_2Cl-CH_2Cl , $C_6H_5CCl_3$, $m-C_6H_4(CCl_3)_2$, хлорангідридів кислот — $COCl_2$ та $COCl-COCl$ в запаяних скляних трубках при температурі вище 180° .

Нітробензол, *o*- і *m*-динітробензоли, 1, 3, 5-тринітробензол, *o*- і *n*-хлорнітробензоли, 2,5-дихлорнітробензол, пікрилхлорид, *m*- і *n*-бромнітробензоли, 2,5-динітрохлорбензол, *m*-нітробензолсульфохлорид, α -нітронафталін, 1,5- і 1,8-динітронафталіни, 4,4'-динітродифеніл, 1,5-динітроантрахінон, 3-нітрофталевий ангідрид, 3- і 4-нітрофталеві кислоти, 3- і 4-нітрофталеві іміді, *N*-(2-нітрофеніл)-фталімід при взаємодії з C_2Cl_6 в інтервалі температури $220-310^\circ$ дають відповідні хлорсполуки. При цьому одержується деяка кількість поліхлоридів. Бром і сульфохлоридна група також заміщуються на хлор. Якщо в сполуках поряд з нітрогрупою є замісники — CH_3 , CH_2Cl , OH , NH_2 , $NHCO_2C_6H_5$, — то реагуючі речовини звуглюються.

В продуктах реакції C_2Cl_6 з нітросполуками, що відбувається із заміщенням нітрогрупи хлором, знайдено хлорароматичні сполуки, NO_2 , NO , $COCl_2$, CO , CO_2 , $NOCl$. В помітній кількості $NOCl$ з'являється в продукті реакції тільки наприкінці процесу заміщення нітрогрупи хлором. Тому, як і у випадку CCl_4 [1], за реакцією C_2Cl_6 з нітробензолом можна слідкувати за допомогою термофотометра.

За допомогою термофотометра вивчалася реакція C_2Cl_6 з нітробензолом залежно від температури, кількості речовин, які взято на 1 мл об'єму трубки, та співвідношення реагуючих речовин. Реакція переводилась в трубках об'ємом близько 7 мл. Знайдено, що мінімуму термофотометричних кривих (рис. 1) відповідає перетворення в хлорсполуку близько 98% нітробензолу. За своїм виглядом термофотометричні криві для C_2Cl_6 аналогічні відповідним для CCl_4 [1].

На рис. 1 показана залежність швидкості реакції від температури. Речовини взято в реакцію з такого розрахунку: на 1 мл об'єму трубки 0,031 г нітробензолу і 0,060 г C_2Cl_6 . Знайдено, що температурний коефіцієнт для інтервалу температури $270-280^\circ$ та $280-290^\circ$ становить відповідно 1,46 та 1,44. З рис. 2 видно велику залежність швидкості реакції від кількості речовин, які взято на 1 мл об'єму трубки. В трубку 1 нітробензолу і C_2Cl_6 взято з розрахунку 0,031 г та 0,060 г, а в трубки 2 і 3 в два і чотири рази меншій кількості. В першій спробі мінімум вбирання світла досягнуто на десятій хвилині реакції, у другій — на двадцять четвертій, а у третій — не досягнуто навіть після 57 хвилин нагрівання. З рис. 3

При зміні молярного співвідношення нітробензолу і C_2Cl_6 1 : 1 до 1 : $1/6$ швидкість реакції зменшується. При співвідношенні 1 : $1/6$ спостерігається «стрибок», який вказує на те, що NO_2 , що утворився під час реакції, реагує переважно з C_2Cl_6 і при зникненні останнього

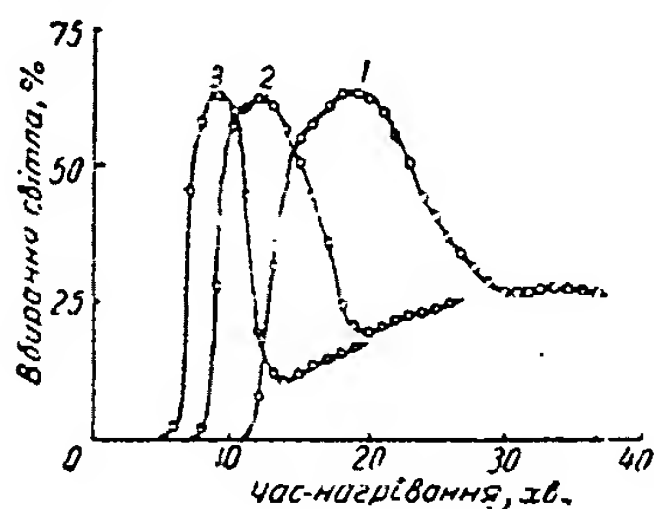


Рис. 1. Термофотометричні криві залежності швидкості реакції нітробензолу з C_2Cl_6 в молярному співвідношенні 1 : 1 від температури:
1—270°; 2—280°; 3—290°.

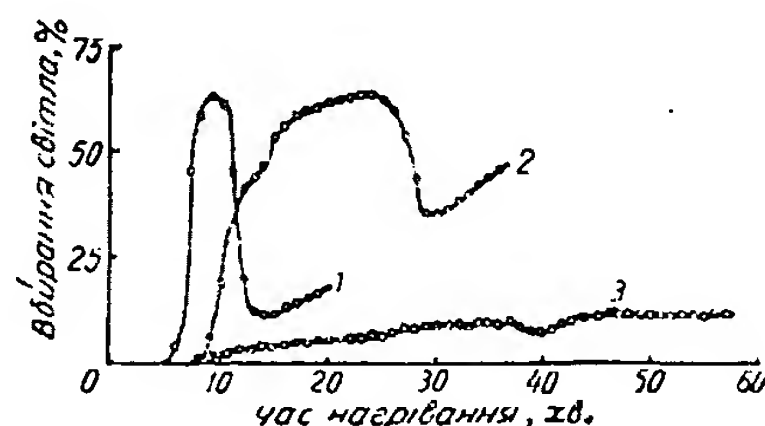


Рис. 2. Термофотометричні криві залежності швидкості реакції C_2Cl_6 з нітробензолом від кількості речовини, що взято на 1 мл об'єму трубки. Температура реакції 290°.

швидко нагромаджується в системі. В цьому випадку в продукті реакції залишається трохи нітробензолу.

Із заміщенням нітрогрупи хлором відбувається реакція $CHCl_3$, $C_6H_5CCl_3$, $m-C_6H_4(CCl_3)_2$ приблизно з тими ж нітросполуками, що і у випадку

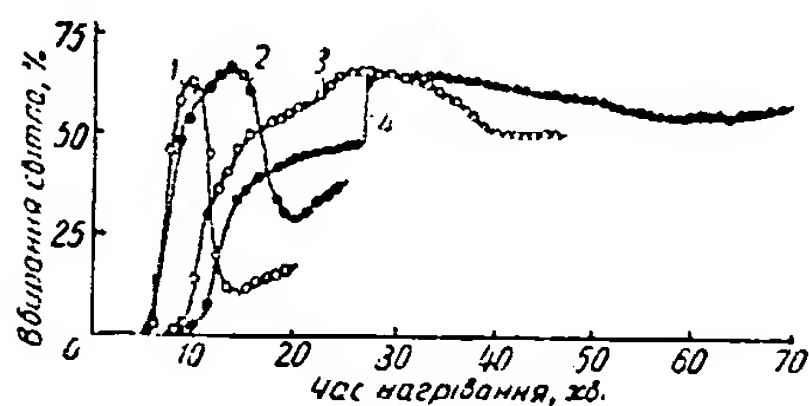
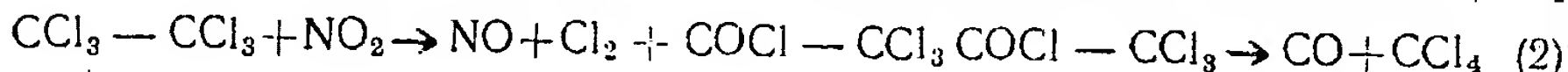
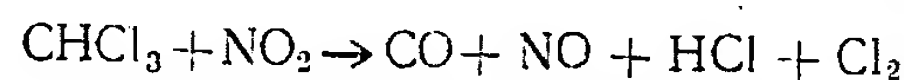
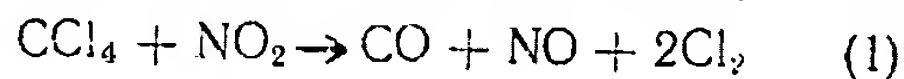


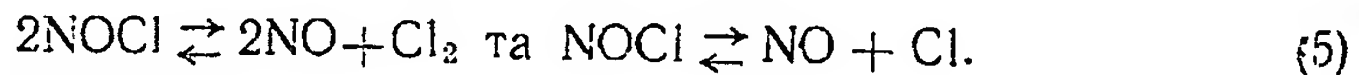
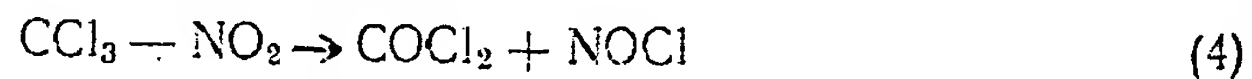
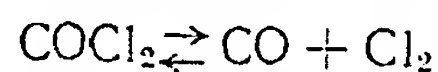
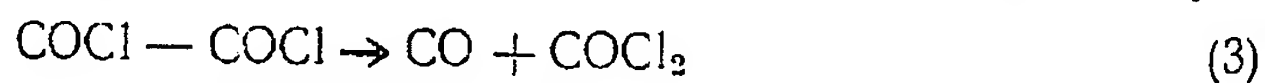
Рис. 3. Термофотометричні криві залежності швидкості реакції нітробензолу з C_2Cl_6 від їх молярного співвідношення. Температура реакції 290°:
1—1:1; 2—1:1/2; 3—1:1/4; 4—1:1/6.

C_2Cl_6 . Механізм утворення хлору також аналогічний — обмін хлору в агенті хлорування на кисень. Враховуючи дані, які одержано для CCl_4 (1), можна зробити висновок, що заміщувати нітрогрупу хлором можна з допомогою тих сполук вуглецю, які містять хлор, і, реагуючи з NO_2 , дають в решті вільний хлор:



При дії CH_2Cl_2 та $CH_2Cl - CH_2Cl$ на *n*-хлорнітробензол реакція заміщення нітрогрупи хлором практично не відбувається навіть при температурі 270—300°. Це пояснюється тим, що в цьому випадку не утворюється вільний хлор.

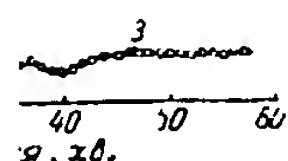
При дії $COCl_2$, $COCl - COCl$, $CCl_3 - NO_2$ на *n*-хлорнітробензол і ряд інших нітросполук, стійких щодо окисації, відбувається реакція заміщення нітрогрупи хлором. Хлор утворюється внаслідок дисоціації цих сполук:



Заміщувати нітрогрупу хлором очевидно можна також за допомогою багатьох інших сполук вуглецю, які при нагріванні дисоціюють з утворенням вільного хлору або які при взаємодії в еквімолекулярному відношенні з NO_2 дають вільний хлор. Нижче наведено деякі експериментальні дані. Об'єм трубок приблизно 7 мл.

і нітробензолу і
їх співвідношенні
NO₂, що утвори-
ненні останнього

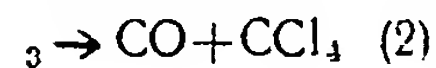
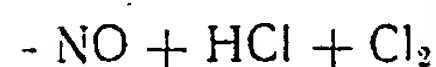
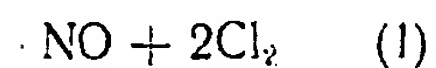
2



чні криві за-
акції C₂Cl₆ з
кості речовини,
б'єму трубки.
ції 290°.

продукті реакції

а CHCl₃, C₆H₅CCl₃,
що і у випадку
юрення хлору та-
обмін хлору в
на кисень. Бра-
одержано для
робити висновок,
рогрупу хлором
тих сполук вуг-
лор, і, реагуючи
ті вільний хлор:



нізол реакція за-
навіть при темпе-
ладку не утворю-

нітробензол і ряд
реакція заміщен-
ціяції цих сполук:

(3)

(4)

(5)

мож за допомогою
ціюють з утворен-
рному відношенні
риментальні дані.

C₂Cl₆ 0,300 г 3-нітрофталевого ангідриду і 0,474 г C₂Cl₆ (1 : 1) нагрі-
валися при 270—280° на протязі 20 хв. Продукт кип'ятився з водою 15 хв.,
екстрагувався ефіром, ефір відгонявся і залишок перегонявся. Одержано
0,303 г (85%) 3-хлорфталевого ангідриду з т. пл. 124—5°.

CHCl₃ 0,218 г нітробензолу і 0,212 г CHCl₃ (1 : 1) нагрівались при 270—
300° на протязі 40 хв. Одержано 0,123 г (62%) хлорбензолу з n_D²⁰ 1, 5252.

C₆H₅CCl₃ 0,300 г 3-нітрофталевого ангідриду і 0,320 г C₆H₅CCl₃ (1 : 1)
нагрівались при 280° протягом 20 хв. До рідкого продукту додавалося
0,5 мл CCl₄. Випали кристали 3-хлорфталевого ангідриду в кількості
0,207 г (73%) з т. пл. 124°.

CCl₃NO₂ 0,204 г n-хлорнітробензолу і 0,213 г CCl₃NO₂ (1 : 1) нагрівали
при 240—260° на протязі 20 хв. При перекристалізації продукту з розве-
деного спирту одержано 0,143 г (75%) n-дихлорбензолу з т. пл. 53°.

COCl₂ 0,220 г n-хлорнітробензолу і 0,140 г COCl₂ (1 : 1) нагрівались
при 230—240° на протязі 20 хв. Одержано 0,179 г (87%) n-хлорнітробен-
золу з т. пл. 52,5—53°.

COCl — COCl 0,300 г n-хлорнітробензолу і 0,274 г COCl — COCl
(~1 : 1) нагрівались при 250—260° на протязі 25 хв. Одержано 0,240 г
(86%) n-дихлорбензолу з т. пл. 52,5—53°.

ЛІТЕРАТУРА

1. А. А. Пономаренко, ДАН СССР, 136, 624 (1961).
2. I. Böese-
ken, R, 29, 112 (1910).
3. H. Staudinger, E. Anthes, B., 46, 1435 (1913).
4. J. Gardner, F. Fox, J. Chem., Soc., 115, 1188 (1919).
5. P. Ashmore,
M. Spencer, Trans. Faraday Soc., 55, 1868 (1959).

Львівський торгово-економічний
інститут

Надійшло до редакції
28.XII 1962 р.

А. А. ПОНОМАРЕНКО

ПРЯМОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ НИТРОГРУППЫ В АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЯХ ХЛОРОМ С ПОМОЩЬЮ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ УГЛЕРОДА

(Представлено академиком АН УССР А. И. Киприановым)

Резюме

Изучалась реакция ароматических нитросоединений с хлорсодержа-
щими соединениями углерода, являющимися представителями хлоругле-
родов, нитрохлоруглеродов, полихлоруглеводородов, хлорангидридов ки-
слот — C₂Cl₆, CCl₃NO₂, CHCl₃, CH₂Cl₂, CH₂Cl — CH₂Cl, C₆H₅CCl₃, m-
C₆H₄(CCl₃)₂, COCl₂, COCl — COCl в запаянных стеклянных трубках при
температуре выше 180°. Установлено, что при действии этих хлорсоедине-
ний, за исключением CH₂Cl₂, CH₂Cl — CH₂Cl, на стойкие к окислению
ароматические нитросоединения протекает реакция прямого замещения
нитрогруппы хлором. Рассмотрены химические процессы, протекающие
при взаимодействии нитросоединений и хлоросоединений.

А. А. PONOMARENKO

DIRECT REPLACING OF THE NITROGROUP IN AROMATIC NITROCOMPOUNDS BY CHLORINE WITH THE HELP OF CHLORINE COMPOUNDS OF CARBON

(Presented by A. I. Kiprianov, Member Academy of Sciences, Ukrainian SSR)

Summary

The reaction of aromatic nitrocompounds with chlorine compounds
of carbon which are specimens of chlorinocarbons, nitrochlorinocarbons,

polynitroaromatics, nitroaromatics of acids: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , $\text{CH}_3\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$, $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CCl}_3)_2$, COCl_2 , $\text{COCl} - \text{COCl}$ in soldered glass tubes at temperatures above 180° was investigated. It was found, that under the effect of these chlorine compounds, with the exception of CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$, on oxidation-resistant aromatic nitrocompounds, the reaction of replacing the nitrogroup by chlorine takes place. The chemical processes proceeding under the interaction of nitrocompounds and chlorine compounds are examined.

В. М. ХЛЕБНИКОВА і В. П. МОРОЗОВ

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ СПЕКТРОСКОПІЧНИХ МАС ДЛЯ РОЗРАХУНКУ СИЛОВИХ СТАЛИХ ПІРАМІДАЛЬНИХ ГІДРИДІВ

(Представив академік АН УРСР О. І. Бродський)

В цій статті наведені результати обчислень динамічних коефіцієнтів молекул типу RH_3 ($\text{R} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$), потенціальна функція яких може бути подана у вигляді

$$2V = k_q \sum q_i^2 + h \sum q_i q_j + 2ar \sum q_i a_{ij} + br \sum q_i a_{jk} + \\ + \frac{1}{2} k_a r^2 \sum a_{ij}^2 + lr^2 \sum a_{ij} a_{jk}, \quad (i, j, k = 1, 2, 3; i \neq j \neq k), \quad (1)$$

де q_i — зміна довжин валентних зв'язків $\text{R} - \text{H}$, рівноважне значення яких дорівнює r ; a_{ij} — зміна кутів $\text{H} - \text{R} - \text{H}$; k_q, k_a, a, b, h, l — шукані неприведені силові коефіцієнти. Врахування ангармонічності коливань провадилось методом спектроскопічних мас.

Системи рівнянь, застосовані для визначення приведених силових сталих v_i , були одержані із вікових рівнянь [1] для пірамідальних молекул XU_3 : для симетрії A_1

$$\bar{B}_1 v_1 + 2B_2 v_2 + \bar{B}_3 v_3 = \lambda_1 + \lambda_2, \\ \bar{B}'_1 v_1 + 2B_2 v_2 + \bar{B}_3 v_3 = \lambda'_1 + \lambda'_2, \\ (v_1 v_3 - v_2^2) = \frac{1}{2} \left[\frac{\lambda_1 \lambda_2}{\bar{B}_1 \bar{B}_3 - B_2^2} + \frac{\lambda'_1 \lambda'_2}{\bar{B}'_1 \bar{B}_3 - B_2^2} \right] \quad (2)$$

і симетрії E

$$\bar{B}_4 v_4 + 2B_5 v_5 + \bar{B}_6 v_6 = \lambda_3 + \lambda_4, \\ \bar{B}'_4 v_4 + 2B_5 v_5 + \bar{B}_6 v_6 = \lambda'_3 + \lambda'_4, \\ (v_4 v_6 - v_5^2) = \frac{1}{2} \left[\frac{\lambda_3 \lambda_4}{\bar{B}_4 \bar{B}_6 - B_5^2} + \frac{\lambda'_3 \lambda'_4}{\bar{B}'_4 \bar{B}_6 - B_5^2} \right] \quad (3)$$

Тут λ_i та λ'_i — квадрати фундаментальних частот молекул RH_3 та RD_3 , відповідно; \bar{B}_i та \bar{B}'_i — приведені кінематичні коефіцієнти, в які вводиться спектроскопічна маса водню і дейтерію.